

УДК 543.55.054.1

ОСОБЕННОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ И МЕТОДИКА ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ПРОДУКТАХ ВЫСТРЕЛА**¹Слепченко Г.Б., ¹Сорокин И.А., ²Нехорошев С.В.**¹*Томский политехнический университет, Томск, e-mail: nikel527@mail.ru;*²*Ханты-Мансийская государственная медицинская академия, Ханты-Мансийск*

Исследовано электрохимическое поведение дифениламина на стеклоуглеродном электроде. Изучено влияние скорости развертки, времени накопления и потенциала накопления на аналитический сигнал дифениламина. Подобраны рабочие условия определения дифениламина: время накопления в течение 30 с при потенциале накопления $E_n = -0,2$ В относительно ХСЭ на фоне $0,2\text{M Na}_2\text{HPO}_4$, с удалением кислорода из фонового электролита продувкой азота, с последующей регистрацией анодного сигнала при ступенчатом изменении потенциалов $0,0\pm 1,1$ В в режиме первой производной тока по потенциалу. Показана возможность идентификации и количественное определение дифениламина с помощью метода инверсионной вольтамперометрии в продуктах выстрела, а также для установления дистанции «близкого выстрела». Разработан алгоритм пробоподготовки объектов с пулевым повреждением, заключающийся в подготовке средней пробы и экстракции этиловым спиртом.

Ключевые слова: продукты выстрела, дифениламин, вольтамперометрия, методика, стеклоуглеродный электрод

FEATURES OF VOLTA-PEROMETRIC DETERMINATION OF DIPHENYLAMINE ON CARBON-CONTAINING ELECTRODE AND THE METHOD OF ITS DEFINITION IN PRODUCTS SHOT**¹Slepchenko G.B., ¹Sorokin I.A., ²Nekhoroshev S.V.**¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: nikel527@mail.ru;*²*Khanty-Mansiysk State Medical Academy, Khanty-Mansiysk*

The electrochemical behavior of diphenylamine on a glassy carbon electrode was studied. The influence of accumulation potential and time, the potential sweep rate on the analytical signal of diphenylamine has been studied. The working conditions for the determination of diphenylamine were determined: the accumulation time for 30 seconds at an accumulation potential of $E_n = -0,2$ V relative to the silver chloride electrode against a background of $0,2\text{M Na}_2\text{HPO}_4$, with removal of oxygen from the background electrolyte by nitrogen purge, followed by recording of the anode peak in the first derivative Current potential with a step change in the potential from $0,0$ V to $1,1$ V. The possibility of determining diphenylamine by the method of inversion voltammetry in shot products is shown, and also for establishing the distance «close on the shot». An algorithm for sample preparation of objects with bullet damage is developed, which consists in preparing an average sample and extraction with ethyl alcohol.

Keywords: products shot, diphenylamine, voltamperometry, technique, glassy carbon electrode

Дифениламин используется в различных отраслях промышленного органического синтеза при производстве красителей, вводится в качестве добавки как стабилизатор эпоксидных смол, поливинилхлорида и пр. Также дифениламин используется как индикатор в аналитической химии, ингибитор коррозии, стабилизатор пироксилиновых (бездымных) порохов [1]. При производстве выстрела дифениламин в микроколичествах отлагается на ладонях и тыльных поверхностях рук стрелявшего человека, его одежде, а также на пораженном объекте и на предметах вещной обстановки места происшествия. Идентификация микроколичеств дифениламина является важной задачей при проведении судебной криминалистической экспертизы, для решения которой используется метод

хроматомасс-спектрометрии [2]. Однако недостатком данного метода является малая чувствительность, высокая стоимость аналитического оборудования и отсутствие методики количественного определения дифениламина. В связи с этим встает вопрос о разработке нового способа определения дифениламина.

В последние годы в практике широко используется инверсионная вольтамперометрия, так как обладает высокой чувствительностью, отличается простотой анализа, экспрессностью и доступностью. Многообразие применяемых электродов позволяет проводить определение органических и неорганических элементов и веществ с высокой точностью. Так, инверсионная вольтамперометрия активно используется при исследовании объектов пищевой, космети-

ческой, фармацевтической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, экологии, сельского хозяйства и медицины [3–5].

На сегодняшний день изучено электрохимическое поведение большинства катионов металлов, многих анионов минеральных и органических кислот, а также некоторых фармацевтических препаратов и красителей, что нашло свое практическое применение в аналитической химии [6]. Кроме того, современные представления об органических веществах позволяют предположить, что многие токсичные вещества, биологически активные соединения, взрывчатые вещества способны участвовать в электрохимической реакции, однако этот вопрос недостаточно изучен. Все это позволяет предположить, что вольтамперометрический анализ может быть успешно применен в криминалистике для определения продуктов выстрела, в частности дифениламина.

Целью работы является исследование вольтамперометрического поведения дифениламина на стеклоуглеродном электроде, выбор основных рабочих условий и разработка методики вольтамперометрического определения дифениламина в продуктах выстрела.

Вольтамперометрическое определение дифениламина основано на процессе электродного концентрирования дифениламина на поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода с последующим растворением

(окислением) и одновременной регистрации пика дифениламина при потенциале, характерном для него.

В качестве индикаторного электрода нами был выбран стеклоуглеродный электрод (СУЭ). Стеклоуглеродный электрод был выбран из-за его высокой электрохимической и химической устойчивости, широкого диапазона рабочих потенциалов, и простотой механического обновления его поверхности. Стеклоуглерод в настоящее время является наиболее перспективным электродным материалом в электроаналитической химии. Известно несколько разновидностей стеклоуглерода, выпускаемых в различных странах. Общими для всех марок стеклоуглерода является высокая химическая устойчивость в агрессивных средах, беспористость и высокая твердость. По своим электрохимическим свойствам индикаторные электроды из различных марок стеклоуглерода отличаются по значению остаточного тока и интервалу рабочих потенциалов.

Для вольтамперометрического определения дифениламина на модельных растворах экспериментально были выбраны рабочие условия (фоновый электролит, потенциал и время электролиза, скорость изменения потенциала). В качестве фонового электролита был подобран раствор 0,2 М натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4). Указанный фоновый электролит и его концентрация подобраны экспериментально.

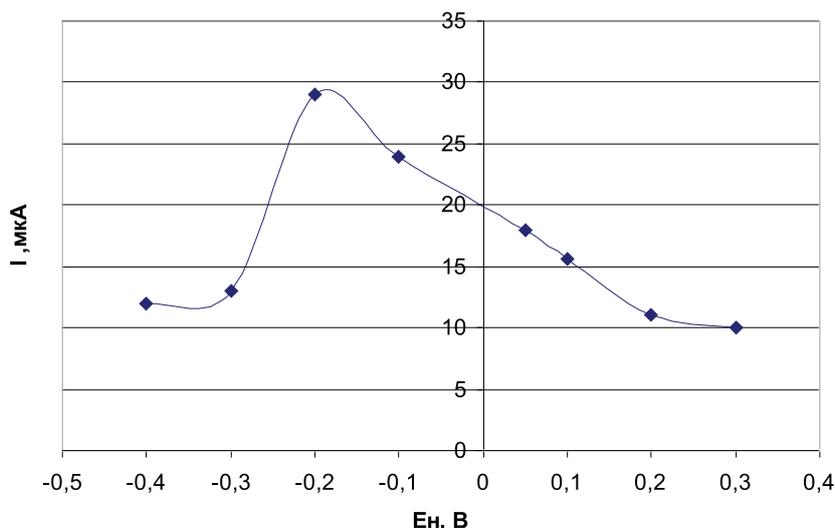


Рис. 1. Зависимость тока дифениламина от потенциала накопления на СУЭ

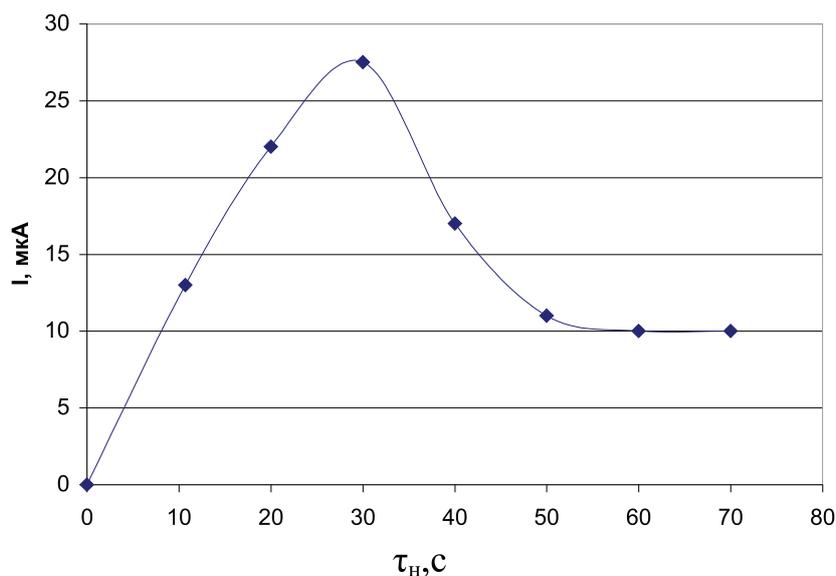


Рис. 2. Зависимость тока дифениламина от времени накопления на СУЭ

На стеклоуглеродном электроде исследована кинетика накопления дифениламина. На рис. 1 и 2 показаны зависимости тока дифениламина (I , μA) от потенциала накопления (E_n , В) и времени накопления (τ_n , с). Потенциал накопления варьировали в диапазоне от $-0,3$ В до $0,3$ В. Время накопления варьировали от 0 с до 70 с.

Из рис. 1 видно, что область предельного тока дифениламина находится в диапазоне потенциала накопления от $-0,2$ В до $0,1$ В. Нами выбран потенциал накопления $E_n = -0,2$ В, который находится в этом диапазоне.

Выбор времени накопления (τ_n) зависит от концентрации дифениламина в растворе: чем она меньше, тем необходимо больше τ_n для получения хорошо измеряемого сигнала. На рис. 2 показано, что величина аналитического сигнала дифениламина слабо зависит от времени накопления. Накопление дифениламина проводили при потенциале $-0,2 \div -0,3$ В и при этих значениях потенциала дифениламин, по-видимому, адсорбционно концентрируется на поверхности СУЭ и преимущественно находится в восстановленной форме. Поэтому целесообразно использовать время накопления $\tau_n = 30$ с.

Рабочим значением скорости развертки поляризующего напряжения является $w = 55$ мВ/с. При более высоких скоростях чувствительность определения повышается незначительно, но форма аналитиче-

ского сигнала дифениламина искажается. Установленные значения E_n и τ_n позволяют регистрировать хорошо воспроизводимые пики дифениламина с четко выраженным максимумом.

Таким образом, нами подобраны условия вольтамперометрического определения дифениламина на СУЭ (рис. 3), основанный на накоплении дифениламина в течение 30 с при потенциале накопления $E_n = -0,2$ В относительно ХСЭ на фоне $0,2\text{M Na}_2\text{HPO}_4$, с удалением кислорода из фонового электролита продувкой азота, с последующей регистрацией аналитического сигнала при ступенчатом изменении потенциала $0,0 \div 1,1$ В в режиме первой производной тока по потенциалу.

Методом добавки аттестованной смеси определяли концентрацию дифениламина по высоте пика при потенциале аналитического сигнала ($0,7 \pm 0,05$)В.

Проведена проверка правильности предложенной методики с помощью метода «введено – найдено», погрешность анализа составила не более 15%. Диапазон определяемых содержаний составлял от 0,001 до 15 мг/л, диапазон линейных значений – от 0,001 до 0,054 мг/л.

Для вольтамперометрического определения дифениламина в продуктах выстрела необходима стадия пробоподготовки, которая заключается в переводе дифениламина с объекта-носителя в раствор путем экстракции. В качестве объекта-носителя,

содержащего продукты выстрела, в частности дифениламин, использовали мишени из бязи с пулевым повреждением, подготовленные специальным образом. Для этого производили серию отстрелов из пистолета Макарова калибра 9 мм патронами с пулей со свинцовым сердечником по мишеням из бязи с различных дистанций. Выстрелы производили по трем мишеням для каждой дистанции, с углом наклона траектории полета пули к плоскости мишени, равным 90° . Далее изучали влияние природы растворителя и времени на полноту экстракции дифениламина. В качестве растворителей нами были выбраны: 7%-й раствор азотной кислоты, дистиллированная вода, ацетон, этиловый спирт. Эффективность экстракции оценивали путем вольтамперометрического измерения аналитического сигнала дифениламина на стеклоглеродном электроде в подобранных условиях и определения концентрации методом добавки через 5, 15, 24, 36 часов после экстракции.

Этиловый спирт является достаточно эффективным растворителем для извлечения дифениламина, а также после 24 часов экстракции извлекается максимально возможное количество дифениламина. В то же время использование раствора азотной кислоты, дистиллированной воды и ацетона во все нецелесообразно.

Для изучения характера распределения дифениламина на поверхности мишеней после выстрела каждую мишень, представляющую собой прямоугольный фрагмент белой бязи с огнестрельным повреждением,

раскладывали на листе фильтровальной бумаги и находили пулевое повреждение, которое принимали за центр мишени. Мишень размечали относительно ее центра при помощи циркуля с графитовым стержнем на участки в виде окружностей диаметром 20, 50, 200 мм, вписанных друг в друга.

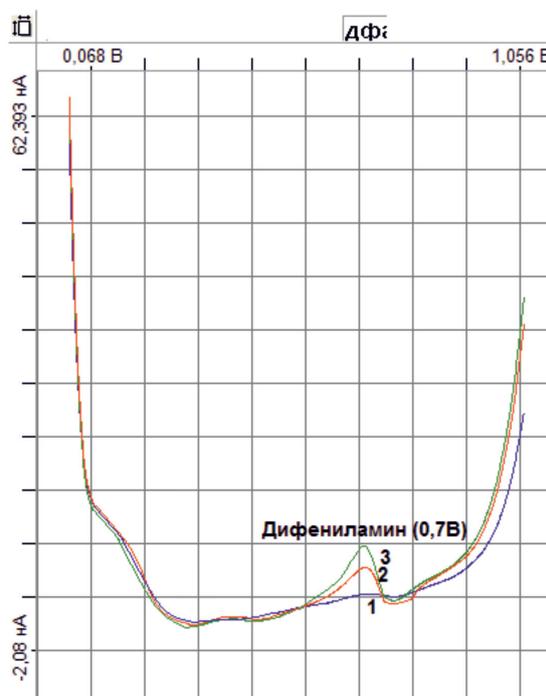


Рис. 3. Вольтамперограмма дифениламина на СУЭ. Условия: $E_n = -0,2 \text{ В}$, $\tau_n = 30 \text{ с}$:
1 – фоновый электролит $0,2 \text{ М Na}_2\text{HPO}_4$;
2 – C дифениламина = $0,01 \text{ мг/л}$;
3 – C дифениламина = $0,02 \text{ мг/л}$

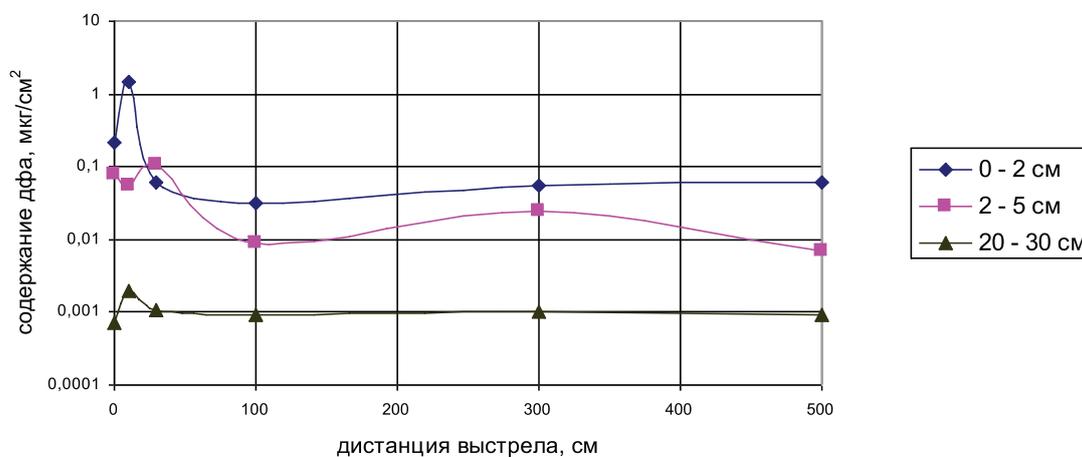


Рис. 4. Зависимость содержания дифениламина на различных участках материала мишеней от дистанции выстрела из 9 мм пистолета Макарова

Размеченные таким образом окружности делили по вертикали и горизонтали на четыре части. После чего при помощи ножа с керамическим клинком вырезали одну произвольно взятую часть (1/4), которую разрезали по намеченным дугообразным линиям на три фрагмента. Полученные фрагменты мишени (каждый отдельно) взвешивали на аналитических весах, помещали в отдельные химические стаканы и экстрагировали этиловым спиртом в течение 24 часов.

Затем, из полученного спиртосодержащего раствора отбирали аликвоту объемом 0,03 мл, помещали в раствор фоновое электролит и проводили вольтамперометрическое определение дифениламина, концентрацию определяли методом стандартной добавки.

В ходе измерения на трех мишенях концентраций дифениламина, полученных при стрельбе для каждой дистанции, определяли средние значения концентраций и их доверительные интервалы. С учетом того что масса фрагмента материала мишени (бязи) площадью 1 см² составила 0,01346 г, пересчитывали содержание дифениламина в 1 см² материала мишени.

Для исследования влияния дистанции выстрела на отложение дифениламина по поверхности бязи были построены графические зависимости содержания дифениламина (по логарифмической шкале) в материале мишени от дистанции выстрела из пистолета Макарова патроном со свинцовой безоболочечной пулей (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что отложения дифениламина на поверхности мишеней, находящихся на разном удалении от центра повреждения, при выстреле с различных дистанций, значительно различаются. Кривые содержания дифениламина на начальном этапе имеют выраженные максимумы, что можно объяснить наложением процессов образования продуктов выстрела на многослойной преграде при воздействии газопороховой струи. Вокруг центров повреждения, образованных пулями, имеются фрагменты содержащие большое количество дифениламина. Во всех мишенях на фрагментах, прилегающих к пулевому повреждению (на расстоянии до 10 мм от центра), обнаружено повышенное количество дифениламина. Это можно объяснить образованием «пояска обтирания» вокруг пулевого повреждения при прохождении

пули через преграду, что подтверждается высокими концентрациями дифениламина для огнестрельных повреждений, образованных в результате «близкого выстрела», и от выстрела с расстояния 500 см, для которой газопороховая струя не способна значительно повлиять. С увеличением расстояния от центра огнестрельного повреждения к периферии для каждой мишени наблюдается уменьшение содержания дифениламина, что хорошо согласуется с теорией воздействия газопороховой струи на материал преграды.

При определении дистанции «близкого выстрела» по содержанию дифениламина подходит фрагмент мишени, находящийся на расстоянии от 0 мм до 20 мм.

Таким образом, нами впервые получен вольтамперометрический сигнал дифениламина на стеклоуглеродном электроде. Исследовано влияние различных факторов на аналитический сигнал (фоновый электролит, потенциал и время электролиза, скорость изменения потенциала), подобраны рабочие условия определения дифениламина с минимальной концентрацией его содержания $C_{\min} = 0,001$ мг/л.

Показана возможность применения инверсионной вольтамперометрии для определения дифениламина в продуктах выстрела, а также установления дистанции «близкого выстрела».

Список литературы

1. Ануфриев М.В., Бачурин Л.В., Мокроусов А.А. и др. Выявление продуктов выстрела на руках и одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства ими стрельбы: методические рекомендации. – М.: ЭКЦ МВД России, 1999. – 33 с.
2. Казимиров В.И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов: дис. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород: Нижегород. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2009. – 129 с.
3. Слепченко Г.Б. Контроль качества и безопасности биологически активных добавок методом вольтамперометрии, определение Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, As, Se / Г.Б. Слепченко // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – Т. 39, № 11. – С. 50–53.
4. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Захарова Э.А. и др. Применение вольтамперометрических методов для контроля биологических объектов на содержание микроэлементов / Слепченко Г.Б. // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 69–73.
5. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Черемпей Е.Г. и др. Контроль качества и безопасности биологически активных добавок методом вольтамперометрии. Определение Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, As, Se / Слепченко Г.Б. // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – Т. 39, № 11. – С. 50–53.
6. Сорокин И.А., Слепченко Г.Б., Нехорошев С.В. Контроль компонентов продуктов выстрела методом инверсионной вольтамперометрии / Слепченко Г.Б. // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. – № 4 (6). – С. 31–38.